

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07284570 A**

(43) Date of publication of application: **31.10.95**

(51) Int. Cl

A63H 27/10
// B32B 15/08

(21) Application number: **06078719**

(71) Applicant: **DAINIPPON PRINTING CO LTD**

(22) Date of filing: **18.04.94**

(72) Inventor: **TSUCHIYA HIROTAKA**

(54) COMPOSITE FILM FOR FORMING BALLOON

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a composite film for forming a balloon having excellent heat sealability and sufficient heat sealing strength.

CONSTITUTION: This composite film for forming the balloon has a gas permeation resistant layer 2 and is disposed with an ethylene- α -olefin copolymer film 1 consisting of an ethylene- α -olefin copolymer obtd. by a polymn. reaction using a single site catalyst in such a manner that this film 1 exists on the inner side.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-284570

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 3 H 27/10	H			
// B 3 2 B 15/08	1 0 1 Z	7148-4F		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-78719

(22) 出願日 平成6年(1994)4月18日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 土屋 博隆

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石川 泰男

(54) 【発明の名称】 バルーン形成用複合フィルム

(57) 【要約】

【目的】 優れたヒートシール性および十分なヒートシール強度を有するバルーン形成用複合フィルムを提供する。

【構成】 耐気体透過層2を有し、シングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体からなるエチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1が内側となるように配設する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐気体透過層を有するバルーン形成用複合フィルムであって、シングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体からなるエチレン- α -オレフィン共重合体フィルムと耐気体透過層とが積層されていることを特徴とするバルーン形成用複合フィルム。

【請求項2】 前記エチレン- α -オレフィン共重合体フィルムがバルーンの内側となる請求項1記載のバルーン形成用複合フィルム。

【請求項3】 耐気体透過層を有するバルーン形成用複合フィルムであって、プラスチックフィルム的一方の面に耐気体透過層を有するとともに、前記プラスチックフィルムの他方の面にシングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体からなるエチレン- α -オレフィン共重合体フィルムを低密度ポリエチレン層を介してまたは介することなく有し、かつ前記エチレン- α -オレフィン共重合体層がバルーンの内側となることを特徴とするバルーン形成用複合フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はバルーン形成用複合フィルムに関し、さらに詳しくは、優れたヒートシール性および十分なヒートシール強度を有するバルーン形成用複合フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】玩具用バルーン分野では、外観を美麗なものとすると同時にガス抜けを防止することを目的として主に金属蒸着層を有するバルーン形成用複合フィルムを用いて形成したものが知られている。

【0003】このバルーン形成用複合フィルムとしては、金属蒸着層を形成したプラスチックフィルムとヒートシール性を有する低密度ポリエチレン層との二層構成のものが従来より広く用いられている。

【0004】一方、バルーンは、まず上記のバルーン形成用複合フィルムを所定の大きさに切断し、この所定の大きさに切断した2枚のバルーン形成用複合フィルムを内側同士が対向する状態で重ね合わせ、その周縁をヒートシールした後、2枚のバルーン形成用複合フィルムのうちの一方に穿設されたガス充填口より例えばヘリウム、水素、空気等のガスを充填し、その後、ガス充填口を封鎖することにより製造される。そして、ガスの封入圧力は、 $10\text{ kg/cm}^2 \sim 15\text{ kg/cm}^2$ 程度が一般的である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のバルーン形成用複合フィルムにおいては、内側の層すなわちヒートシール層を形成する低密度ポリエチレンのヒートシール強度が必ずしも充分ではないという問題があ

る。具体的には、低密度ポリエチレンのヒートシール強度は、たとえば低密度ポリエチレン層の厚さが $5\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ のとき 0.2 kg/15mm巾 （厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ ） $\sim 1.5\text{ kg/15mm巾}$ （厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ ）が限界である。そのため、従来のバルーン形成用複合フィルムを用いて作成されたバルーンは、何らかの外的な要因によって加圧された場合にヒートシール強度の不足により破裂し易いという欠点を有している。

【0006】一方、低密度ポリエチレン層を厚くすれば、ヒートシール強度は向上するものの、特にヘリウム、水素等で浮上させるタイプのバルーンでは、バルーン形成フィルムの厚さの増加に伴う重量の増加により浮上しなくなってしまうという重大な問題がある。

【0007】また、上記のヒートシール強度の不足に起因するバルーンの破裂を回避するためには、ガス封入圧力を低くすることも考えられるが、ガス封入圧力を低くすると、ガス封入作業の能率が低下するという新たな問題が生じる。

【0008】そこで、かかる問題を解決すべく、本発明者が鋭意検討を重ねた結果、金属蒸着層などの耐気体透過層を有するバルーン形成用複合フィルムにおいて、シングルサイト触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体フィルムを内側にすると、ヒートシール性およびヒートシール強度の優れたバルーン形成用複合フィルムが得られることを見出して、本発明に至った。

【0009】本発明の目的は、優れたヒートシール性および十分なヒートシール強度を有するバルーン形成用複合フィルムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のバルーン形成用複合フィルムは、耐気体透過層を有するバルーン形成用複合フィルムであって、シングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体からなるエチレン- α -オレフィン共重合体フィルムと耐気体透過層とが積層されている構成とし、また前記エチレン- α -オレフィン共重合体フィルムがバルーンの内側となる構成とし、さらに、耐気体透過層を有するバルーン形成用複合フィルムであって、プラスチックフィルム的一方の面に耐気体透過層を有するとともに、前記プラスチックフィルムの他方の面にシングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体からなるエチレン- α -オレフィン共重合体フィルムを低密度ポリエチレン層を介してまたは介することなく有し、かつ前記エチレン- α -オレフィン共重合体層がバルーンの内側となる構成とした。

【0011】

【作用】本発明のバルーン形成用複合フィルムは、シングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体からなるエチレン- α -オ

レフィン共重合体フィルムと耐気体透過層とが積層されて構成されている。ここで、エチレン- α -オレフィン共重合体フィルムはシングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体により形成されている。このシングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体は、分子量分布が狭く、低分子量物の含有量が非常に少ないので滑剤を添加する必要もない。したがって、透明性に優れ、例えばアルミニウム蒸着膜からなる耐気体透過層と積層しても外観が良好である。また、このようなエチレン- α -オレフィン共重合体からなるエチレン- α -オレフィン共重合体フィルムに直接に例えばアルミニウム(A1)を蒸着しても十分な密着強度を有するバルーン形成用フィルムが得られる。しかも、シングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体は、モノマーの量で融点を制御することができるので、このエチレン- α -オレフィン共重合体からなるエチレン- α -オレフィン共重合体フィルムを用いたバルーン形成用複合フィルムは低温シール性およびシール強度に優れている。したがって、このバルーン形成用フィルムからなるバルーンは、シール強度が充分であるため破裂しにくく、またガス封入圧を低くする必要がないのでガス封入作業の能率が高い。

【0012】

【実施例】次に本発明のバルーン形成用複合フィルムについて、図面を参照しながら説明する。

【0013】図1および図2は、それぞれ本発明の実施例を示す説明図である。図1に示すバルーン形成用複合フィルムは、シングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体からなるエチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1の一方の面に直接に例えばアルミニウム(A1)蒸着膜からなる耐気体透過層2が蒸着され、このエチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1の他方の面がバルーンの内側となるように構成されている。

【0014】エチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1は、シングルサイト触媒(SSC)を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体により形成されている。

【0015】ここで、シングルサイト触媒(メタロセン触媒、いわゆるカミンスキー触媒を含む)は、活性点が均一(シングルサイト)であるという特徴を有している。このシングルサイト触媒は、メタロセン系遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒であり、無機物に担持されて使用されることもある。

【0016】ここで、メタロセン系遷移金属化合物としては、例えば、IVB族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)に、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テ

トラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオニル基または置換フルオニル基が1乃至2結合しているか、あるいは、これらのうちの二つの基が共有結合で架橋したものが結合しており、他に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アセチルアセトナート基、カルボニル基、窒素分子、酸素分子、ルイス塩基、ケイ素原子を含む置換基、不飽和炭化水素などの配位子を有するものが挙げられる。

10 【0017】また、有機アルミニウム化合物としては、アルキルアルミニウム、または鎖状あるいは環状アルモキサンなどが挙げられる。ここで、アルキルアルミニウムとしては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。

20 【0018】また、鎖状あるいは環状アルミノキサンは、アルキルアルミニウムと水とを接触させて生成される。例えば、重合時にアルキルアルミニウムを加えておき、後に水を添加するか、あるいは、錯塩の結晶水または有機・無機化合物の吸着水とアルキルアルミニウムとを反応させることで得られる。

【0019】前記シングルサイト触媒を担持させる無機物としては、シリカゲル、ゼオライト、珪藻土などが挙げられる。重合方法としては、たとえば塊状重合、溶液重合、懸濁重合、気相重合等が挙げられる。また、これらの重合はバッチ式および連続式のいずれでもよい。

30 【0020】重合条件は、次の通りである。すなわち、重合時間は、通常、-100℃~250℃程度であり、重合時間は、通常、5分間~10時間程度であり、反応圧力は、通常、常圧~50k g/cm²程度である。

【0021】エチレンと共重合されるモノマーである α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、デセンなどが挙げられる。これらの α -オレフィンは単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

40 【0022】 α -オレフィンの混合比率は、通常、0.5~70モル%、好ましくは1~50モル%である。この混合比率が0.5モル%未満であると、充分な低温シール性が得られないことがある。一方、この混合比率が50モル%を超えると、加工が困難になることがある。

【0023】なお、このエチレン- α -オレフィン共重合体には、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、難燃化剤、無機および有機充填剤、染料、顔料などを適宜添加してもよい。

50 【0024】前記シングルサイト触媒を用いて重合した

エチレン- α -オレフィン共重合体の物性は、例えば、分子量： $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ 、密度： $0.89 \sim 0.95$ (g/cm^3)、メルトインデックス [MI]： $0.1 \sim 50$ である。

【0025】また、シングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体は、たとえば線状低密度ポリエチレン (LLDPE) と比較すると、エチレンと α -オレフィンとの共重合比率がどの分子においても均一であり、モノマー含量の多い低分子量物が少なく、またモノマー含量の少ない高分子量物も少ない。

【0026】このようなエチレン- α -オレフィン共重合体からなるフィルムの形成方法は特に制限されないが、例えば、Tダイ法、インフレーション法等が挙げられる。このフィルムは適宜に延伸して使用される。

【0027】このようにして形成されるエチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1は、ヒートシール性に優れ、十分なシール強度を有している。したがって、このバルーン形成用複合フィルムにおいては、エチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1がバルーンの内側となるように構成されている。

【0028】エチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1の厚さは、通常、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ である。この厚さが $5 \mu\text{m}$ 未満であると、バルーンに形成した場合の強度が充分ではないことがある。一方、 $50 \mu\text{m}$ よりも厚くしてもそれに相当する効果は奏されず、かえってバルーン重量の増加を招き、バルーンが浮上しなくなることがある。

【0029】図1に示すように、このバルーン形成用複合フィルムにおいては、シングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるバルーン形成用複合フィルム1の一方の面には、例えばアルミニウム (Al) 蒸着膜からなる耐気体透過層2が形成されている。

【0030】例えばアルミニウム (Al) 蒸着膜からなる耐気体透過層2の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0031】この耐気体透過層2の厚さは、通常、 $200 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$ 、好ましくは $300 \text{ \AA} \sim 1,000 \text{ \AA}$ である。なお、シングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1の一方の面に耐気体透過層2を形成する前に、エチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1の被蒸着面に、例えば、コロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、UV処理等の表面処理を施してもよい。

【0032】次に、図2に示すバルーン形成用複合フィルムについて説明する。図2に示すように、このバルーン形成用複合フィルムは、プラスチックフィルム3の一方の面にアルミニウム (Al) 蒸着膜からなる耐気体透過層2が形成され、他方の面にシングルサイト触媒を用

いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1が積層されている。ここで、エチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1および耐気体透過層2については、前述の通りであるので、説明を省略する。

【0033】一方の面に耐気体透過層2が形成され、他方の面にシングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体からなるエチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1が積層されるプラスチックフィルム3の形成材料としては、たとえばポリアミド、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリプロピレン (PP)、ポリビニルアルコール (PVOH)、エチレン・ビニルアルコール共重合体 (EVOH) 等の二軸延伸品が好適に用いられるが、無延伸のものを用いることもできる。

【0034】このプラスチックフィルム3の厚さは、通常、 $3 \sim 25 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。この厚さを $3 \mu\text{m}$ 以上とするのは、フィルムの製造上の制約によるからであり、この厚さを $25 \mu\text{m}$ 以下とするのは、ガス封入後のバルーンの浮力に制約があるからである。

【0035】なお、このプラスチックフィルム3の一方の面に例えばアルミニウム (Al) 蒸着膜からなる耐気体透過層2を形成する前に、エチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1の被蒸着面に、例えば、コロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、UV処理等の表面処理を施してもよい。

【0036】図2に示すバルーン形成用複合フィルムにおいては、プラスチックフィルム3とシングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン- α -オレフィン共重合体からなるエチレン- α -オレフィン共重合体フィルム1とが押出ラミネートまたはドライラミネートにより積層されている。また、層間に低密度ポリエチレン (LDPE) 層 (図示せず) を設けてもよい。低密度ポリエチレン (LDPE) 層を設けることにより、例えば共押出ラミネート法による安定した加工が可能になるという作用乃至効果が奏される。

【0037】このような低密度ポリエチレン層を設ける場合、該低密度ポリエチレン層の厚さは、通常、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。以下に実験例を示し、本発明のバルーン形成用複合フィルムについてさらに具体的に説明する。

実験例1

シングルサイト触媒 [カミンスキー触媒：二塩化ジルコニウムとメチルアルモキサン (モル比 1:1250) を組み合わせた触媒] を用いて重合したエチレン-1-ヘキセン共重合体 (密度 $d = 0.920 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、メルトインデックス $MI = 4$) をTダイ法により厚さ $25 \mu\text{m}$ のフィルムとし、このフィルムの片面にコロナ処理を施した。

【0038】次いで、このコロナ処理したフィルム面に、真空蒸着法によりアルミニウム（Al）を400Åの厚さで蒸着してバルーン形成用複合フィルムを作成した。このバルーン形成用複合フィルムの熱封着強度は5.0kg/15mm巾であり、該フィルムを用いて所定の大きさに形成したバルーンにガス圧13kg/cm²の圧力でヘリウムガスを封入したところ、熱封着強度が3.0kg/15mm巾以上あるために、非常に効率のよい封入作業ができた。また、このバルーンは圧力20kg/cm²に対しても強い抵抗を示し、破裂することはなかった。

実験例2

プラスチックフィルムとして厚さ15μmの延伸ポリアミドフィルムを用い、該フィルムの片面にコロナ処理を施した。

【0039】次いで、このコロナ処理したフィルム面に、真空蒸着法によりアルミニウム（Al）を400Åの厚さで蒸着した。この蒸着面に、シングルサイト触媒〔カミンスキー触媒：二塩化ジルコニウムとメチルアルモキサン（モル比 1：1250）を組み合わせた触媒〕を用いて重合したエチレン-1-ヘキセン共重合体（密度d=0.920g/cm³、メルトインデックスMI=4）を押出ラミネート法により厚さ15μmのフィルムとして積層した。なお、ラミネート時には、蒸着面にイソシアネート系アンカーコート剤を塗布する一方、エチレン-α-オレフィン共重合体の溶融膜の貼合側にはオゾンを含む気体を吹き付けた。

【0040】このバルーン形成用複合フィルムの熱封着 *

*強度は6.5kg/15mm巾であり、該フィルムを用いて所定の大きさに形成したバルーンにガス圧13kg/cm²の圧力でヘリウムガスを封入したところ、熱封着強度が3.0kg/15mm巾以上あるために、非常に効率のよい封入作業ができた。また、このバルーンは圧力20kg/cm²に対しても強い抵抗を示し、破裂することはなかった。

【0041】

【発明の効果】以上に詳述した通り、本発明のバルーン形成用複合フィルムは、シングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン-α-オレフィン共重合体からなるエチレン-α-オレフィン共重合体フィルムが内側となるように構成したので、優れたヒートシール性を有するとともにシール強度も充分であり、バルーンに形成した場合にシール強度の不足に起因する破裂がなく、またガス封入作業の効率に優れるという効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

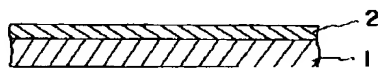
【図1】本発明のバルーン形成用複合フィルムの層構成の一例を示す説明図である。

【図2】本発明のバルーン形成用複合フィルムの層構成の他の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1…シングルサイト触媒を用いた重合反応により得られるエチレン-α-オレフィン共重合体からなるエチレン-α-オレフィン共重合体フィルム
- 2…耐気体透過層
- 3…プラスチックフィルム

【図1】



【図2】

